

低温镁热还原 TiO_2 制备金属钛粉的热力学研究

姚永林^{1,2}, 王元阳¹, 李 宁¹, 贾雷雷¹, 王耀耀¹

(1. 安徽工业大学, 安徽 马鞍山 243032)

(2. 冶金减排与资源综合利用教育部重点实验室, 安徽 马鞍山 243002)

摘 要: 针对 TiO_2 镁热还原产品氧含量高的问题进行了热力学研究, 计算了反应体系的吉布斯自由能和绝热温度, 绘制了反应优势区图, 结果表明当反应温度高于 1681 K 时 TiO 无法被镁还原。针对这一问题, 提出添加稀释剂的思路以实现还原过程温度的抑制, 计算了不同 NaCl 、 MgCl_2 添加量和初始温度对反应绝热温度的影响, 指出了钛氧化物充分还原的热力学条件。最后分别以 NaCl 和 NaCl-MgCl_2 共熔盐作为稀释剂进行了实验研究, 实现了钛氧化物的充分还原。

关键词: 钛; 镁热还原; 氧含量; 绝热温度; 热力学

中图分类号: TF823

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2018)12-3795-05

金属钛具有一系列优越的性能, 在石油化工、航空航天、造船工业、医疗器械等领域有着广泛的应用^[1,2]。当今生产钛的主流方法是 Kroll 法^[3], 其以镁还原四氯化钛制备海绵钛, 但 Kroll 法工艺具有不连续、高能耗、工艺复杂、成本高等缺点, 因此限制了钛相关材料的广泛应用。

由 TiO_2 (或 TiO_x 、 TiC_xO_y) 直接还原/电解制备金属钛将是未来钛冶金最有可能代替 Kroll 法的方法, 这一点已成为国内外学者的共识。其中电解法包括: TiO_2 熔体或 TiO_2 /熔盐直接电解法^[4,5], TiO_2 直接电解还原的 FFC 法^[6-9], CaCl_2 融盐中电解 CaO 获得金属钙直接还原 TiO_2 的 OS 法^[10], 电子中介反应法 (EMR)^[11], 利用固体透氧膜的 SOM 法^[12], 电解可溶性阳极 TiC_xO_y 的 USTB 工艺^[13]等。上述方法大大促进了钛冶金的进步, 但仍然面临着电流效率低、过程不稳定、难以扩大生产等问题。金属热还原 TiO_2 制备金属钛是另一种极具潜力的钛制备方法。Okabe 等人提出了钙蒸汽直接还原预制品中 TiO_2 的 PRP 法^[14], 可以有效控制产物纯度, 脱氧较为彻底。但存在钙蒸气在预制品中扩散困难, 还原时间长, 真空设备要求高, 钙价格高等问题。铝、镁是另外 2 种经常使用且价格相对低廉的还原剂。铝热还原 TiO_2 在热力学上是可行的, 但还原后产物与渣分离困难, 而且易于生成 TiAl 中间合金, 因而难以实际应用。

镁热还原 TiO_2 成本相对较低, 而且钛和镁不生成

中间合金, MgO 渣分离简单, 是一种极具前景的钛生产方法。目前, 镁热法还原 TiO_2 已有较多的理论及实验研究^[15-19], 但所得产品氧含量均难以降至 2% (质量分数) 以下, 即脱氧不彻底的问题始终难以解决, 而针对这一问题的发生机制和解决手段, 目前还尚未有全面而深入的相关研究。本工作通过对镁热还原 TiO_2 过程的热力学展开系统研究, 揭示了脱氧不彻底的根本原因, 并提出采用添加稀释剂满足还原反应所需热力学条件的思路, 进行了相关热力学计算, 最后开展实验研究, 验证热力学计算结果。

1 热力学计算

1.1 钛氧化物镁热还原热力学

根据逐级转变原则, 金属高价氧化物在还原为金属的过程中将会逐次经历各中间价态的转变过程。因此, TiO_2 在还原为金属 Ti 的过程中将经历 Ti_4O_7 、 Ti_3O_5 、 Ti_2O_3 、 TiO 等中间产物过程, 而最终能否得到金属钛, 关键在于钛的低价氧化物能否被还原。图 1a 绘制了钛氧化物被镁逐级还原的吉布斯自由能变, 由图可知, 镁还原 Ti_4O_7 、 Ti_3O_5 、 Ti_2O_3 时具有较负的吉布斯自由能变, 但对于 TiO 的还原, 当温度大于 1681 K 时, 吉布斯自由能变为正, 表明此时还原无法进行。图 1b 为 Ti-O 系的优势区图, 其中指出了钛主要氧化物的存在区域及镁还原钛氧化物的能力。由图可知, 当温度超过镁的沸点 (1380 K) 镁发生气化后其还原

收稿日期: 2017-12-20

基金项目: 国家自然科学基金 (51604005)

作者简介: 姚永林, 男, 1985 年生, 博士, 讲师, 安徽工业大学冶金工程学院, 安徽 马鞍山 243032, 电话: 0555-2311571, E-mail: yonglinyao@163.com

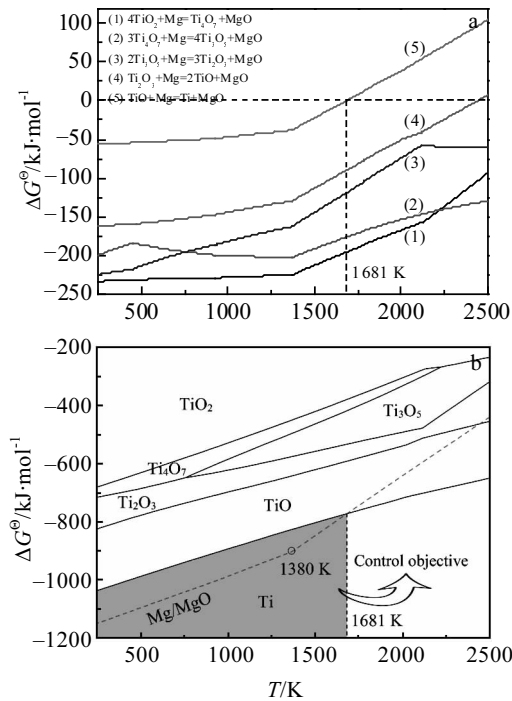


图 1 镁还原钛氧化物的吉布斯自由能变和优势区图
Fig.1 Gibbs free energy change (a) and predominance diagram (b) of magnesiothermic reduction of titanium oxide

能力将急剧降低，当温度超过 1681 K 后，镁还原 TiO 的反应将不能进行。图 1a 和图 1b 在本质上是一样的，皆表明高温下 TiO 无法被镁还原。但实际上，镁热还原是一个剧烈的放热过程，所放的热量会使反应体系的温度急剧升高。借助自蔓延相关理论可知，绝热温度 T_{ad} 反应了一个体系反应中所能达到的最高温度，因此有必要对镁热还原 TiO_2 过程的绝热温度进行计算，以此判断还原过程是否能够彻底进行。

1.2 反应体系绝热温度

1.2.1 绝热温度计算原理

T_{ad} 的计算原则^[20,21]是：假定反应在绝热条件下发生，反应所放出的热量全部用于加热生成物；产物与反应物的比热不随温度变化；反应物 100%按化学计量发生反应。具体公式如下：

$$\int_{298}^{T_0} C_p^R dT - \Delta H_{298}^\theta = \int_{298}^{T_{ad}} C_p dT + \Delta H_{tr} + \int_{T_{tr}}^{T_m} C_p^s dT + \Delta H_m + \int_{T_m}^{T_B} C_p^l dT + \Delta H_B + \int_{T_B}^{T_{ad}} C_p^g dT \quad (1)$$

式中， T_0 、 T_{ad} 为反应的初始温度和绝热温度，K； C_p^R 为反应物的摩尔热容， $J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$ ； ΔH_{298}^θ 为 298 K 时反应的标准焓变， $J \cdot mol^{-1}$ ； T_{tr} 、 T_m 、 T_B 为生成物的固态相变温度、熔点和沸点，K； ΔH_{tr} 、 ΔH_m 、 ΔH_B 为生成物的相变热、熔化热和汽化热， $J \cdot mol^{-1}$ ； C_p 、 C_p^s 、 C_p^l 、 C_p^g 为生成物的低温固态、高温固态、液态和气态的热容， $J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$ 。

式(1)概括了反应中最为复杂的一种情形，实际上反应产物并不一定会经历所有的相变、熔化或气化过程，因此实际计算过程中，式(1)右侧各项会根据实际情况有所减少。另外，当绝热温度等于生成物的固态相变温度、熔点或沸点时，相应的相变热、熔化热和汽化热需乘以一个系数，表明生成物在这种情况下发生了部分相变、熔化或气化。

式(1)概括了反应中最为复杂的一种情形，实际上反应产物并不一定会经历所有的相变、熔化或气化过程，因此实际计算过程中，式(1)右侧各项会根据实际情况有所减少。另外，当绝热温度等于生成物的固态相变温度、熔点或沸点时，相应的相变热、熔化热和汽化热需乘以一个系数，表明生成物在这种情况下发生了部分相变、熔化或气化。

1.2.2 TiO_2 镁热还原绝热温度

根据式(1)，代入相关热力学数据可以求得 TiO_2 镁热还原过程的绝热温度高达 2067 K，远远超过镁还原 TiO 的临界温度 1681 K。由此可见，镁热还原 TiO_2 过程剧烈放热引起的温度升高将导致还原过程的热力学条件难以满足，这是 TiO_2 镁热还原法所得产品氧含量高的根本原因，因此，有效抑制反应温度是钛氧化物充分还原的关键。本研究中，我们提出采用添加稀释剂的思路以实现反应温度的抑制，从而达到所需的热力学条件，并分别计算了采用 NaCl 和 $MgCl_2$ 作稀释剂时对反应温度的抑制效果。

1.2.3 NaCl 对绝热温度的影响

图 2 为以 NaCl 为稀释剂时，不同添加量及初始温度对反应绝热温度的影响。由图 2a 可知，在不同初始温度下，添加 NaCl 皆能迅速降低反应的绝热温度。当初始温度为 773 K 时，未添加 NaCl 时绝热温度高达 2454 K，添加 0.6 mol NaCl 后绝热温度降至 1738 K，但此时仍然高于镁还原 TiO 的临界温度 1681 K。继续增大 NaCl 添加量，在某一范围内 (0.6~1.2 mol) 绝热温度不变，仍保持在 1738 K，这是因为 1783 K 为 NaCl 的沸点，此时反应放出的热量部分转化为 NaCl 的气化热。这种情况下，增大 NaCl 的添加量仅能改变 NaCl 的汽化量，如 0.6 mol 时，68.16% NaCl 发生气化，而 1.2 mol 时，则只有 6.65% NaCl 发生气化。此后进一步增大 NaCl 添加量，当添加 1.5 mol NaCl 时，绝热温度降至 1681 K，满足 TiO 还原的热力学条件，当添加 4 mol NaCl 时，绝热温度可降低至 1152 K。另外，在相同 NaCl 添加量情况下，随着初始温度增大，反应绝热温度也相应增大。在初始温度为 1073 K 时，未添加 NaCl 时绝热温度高达 2846 K，添加 0.8 mol NaCl 时降至 1738 K，此后在 0.8~2.4 mol 范围内绝热温度保持不变，NaCl 气化量从 92.44% 降至 1.55%。继续增大 NaCl 添加量至 2.7 mol 时，绝热温度降至 1681 K，添加量为 4 mol 时，绝热温度可降至 1466 K。

图 2b 为图 2a 的投影图，其中 AB 线为 1800 K 的等高线，CD 线为 1681 K 的等高线。当反应的初始条

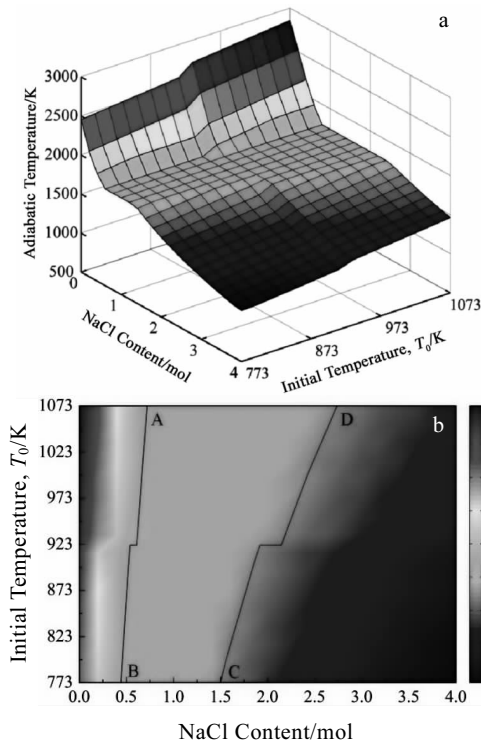


图 2 NaCl 作稀释剂时不同添加量和初始温度对反应绝热温度的影响

Fig.2 Influence of diluents content and initial temperature on adiabatic temperature (a) and its two-dimension projection (b) with NaCl as diluent

件处于 AB 线左侧时，绝热温度大于 1800 K，此时将发生自蔓延反应。当初始条件处于 CD 线右侧时，绝热温度小于 1681 K，此时满足 TiO 还原的热力学条件。从图中还可以发现，AB 线和 CD 线均在 922 K 出现平台，这是因为 922 K 为镁的熔点，平台两端分别表示在初始温度为 922 K 时，镁刚开始熔化和完全熔化的情况。在反应前若镁发生了熔化，由于熔化潜热的存在，反应物将具备更高的热量，与之相应，则需要更多的稀释剂来吸收体系的热量，由此导致平台出现。

1.2.4 MgCl₂ 对绝热温度的影响

图 3 为以 MgCl₂ 为稀释剂时，不同添加量及初始温度对反应绝热温度的影响。由图 3a 可知，在不同初始温度下，添加 MgCl₂ 皆能迅速降低反应的绝热温度。当初始温度为 773 K 时，未添加 MgCl₂ 时绝热温度高达 2454 K，添加 0.6 mol MgCl₂ 后绝热温度降至 1691 K。此后在 0.6~1.0 mol 范围内绝热温度不变，皆保持在 1691 K，这是因为 1691 K 为 MgCl₂ 的沸点，反应放出的热量部分转化为 MgCl₂ 的气化热。这种情况下，增大 MgCl₂ 的添加量仅能改变 MgCl₂ 的气化量，如 0.6 mol 时，57.7% MgCl₂ 发生气化，而 1.0 mol 时，则只

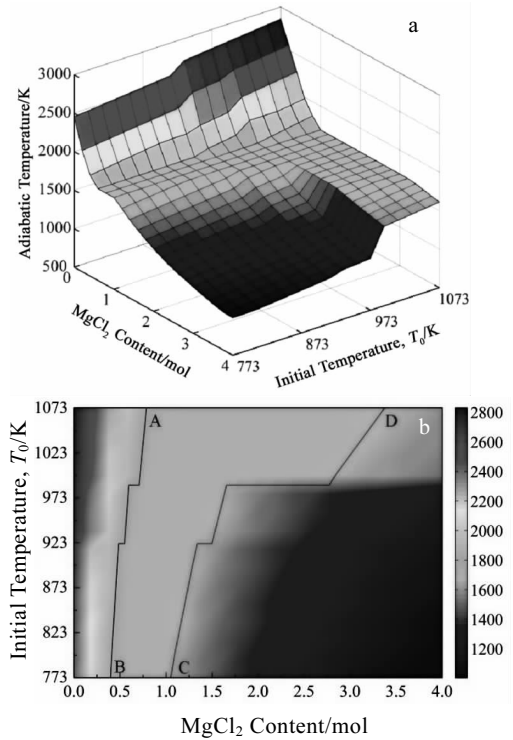


图 3 MgCl₂ 作稀释剂时不同添加量和初始温度对反应绝热温度的影响

Fig.3 Influence of diluents content and initial temperature on adiabatic temperature (a) and its two-dimension projection (b) with MgCl₂ as diluent

有 2.36% MgCl₂ 发生气化。此后进一步增大 MgCl₂ 添加量，当添加 1.05 mol MgCl₂ 时，绝热温度降至 1681 K，满足 TiO 还原的热力学条件，当添加 4 mol MgCl₂ 时，绝热温度降低至 987 K。另外，在相同 MgCl₂ 添加量情况下，随着初始温度增大，反应绝热温度相应增大。在初始温度为 1073 K 时，未添加 MgCl₂ 时绝热温度高达 2846 K，添加 1.0 mol MgCl₂ 时降至 1691 K，此后在 1.0~3.2 mol 范围内绝热温度保持不变，MgCl₂ 气化量从 84.03% 降至 1.11%。继续增大 MgCl₂ 添加量至 3.4 mol 时，绝热温度降至 1681 K，添加量为 4 mol 时，绝热温度可降至 1612 K。

图 3b 为图 3a 的投影图，其中 AB 线为 1800 K 的等高线，CD 线为 1681 K 的等高线，若需实现 TiO 的还原，初始条件需控制在 CD 线右侧区域。从图中可以发现，AB 线和 CD 线均在 922 K (镁的熔点) 和 987 K (MgCl₂ 的熔点) 出现平台。922 K 平台两端分别表示在初始温度为 922 K 时，镁刚开始熔化和完全熔化的情况。987 K 平台两端分别表示在初始温度为 987 K 时，MgCl₂ 刚开始熔化和完全熔化的情况。

图 4 为图 2b 和图 3b 中 AB 线与 CD 线的叠加图，

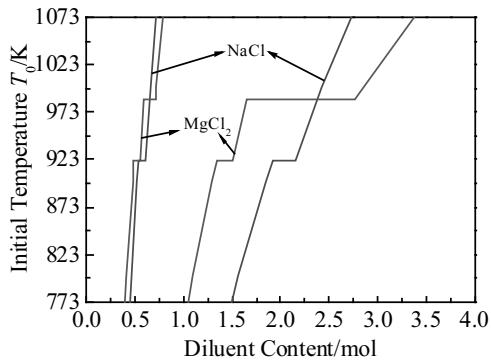


图 4 NaCl 和 MgCl₂ 稀释效果对比

Fig.4 Dilution effect contrast of NaCl and MgCl₂

由图可知，初始温度在 987 K 以下时，MgCl₂ 具有比 NaCl 更好的吸热效果。例如当初始温度为 873 K 时，要将绝热温度控制在 1681 K，MgCl₂ 只需加入 1.24 mol，而 NaCl 则需加入 1.77 mol。但是当初始温度高于 987 K 时，NaCl 则具有更好的稀释效果，因为在这种情况下，由于反应前 MgCl₂ 已经熔化，一方面增大了反应物的热量，另一方面在随后的吸热过程中也无法再利用 MgCl₂ 的熔化潜热，由此导致稀释效果变差。

2 镁热还原实验结果

为验证上述的热力学计算结果，在氩气保护下进行了 TiO₂ 镁热还原实验。图 5 为在不添加稀释剂，镁过量 50% 情况下进行自蔓延反应所得样品的 XRD 图谱。由图可知，产物中存在大量未还原的 TiO，而过剩的镁将在高温下完全挥发，这与前述的热力学计算结果是一致的。

随后，在不同温度及稀释剂添加情况下进行了 TiO₂ 的镁热还原实验，为了保证还原的彻底进行，反应物中的镁皆过量 50%。图 6a 为添加 4 mol NaCl 作

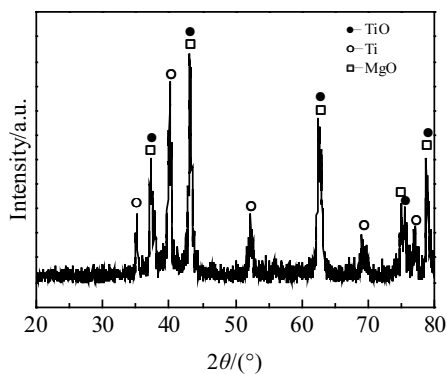


图 5 不添加稀释剂情况下还原产物 XRD 图谱

Fig.5 XRD pattern of the reduction product without adding diluents

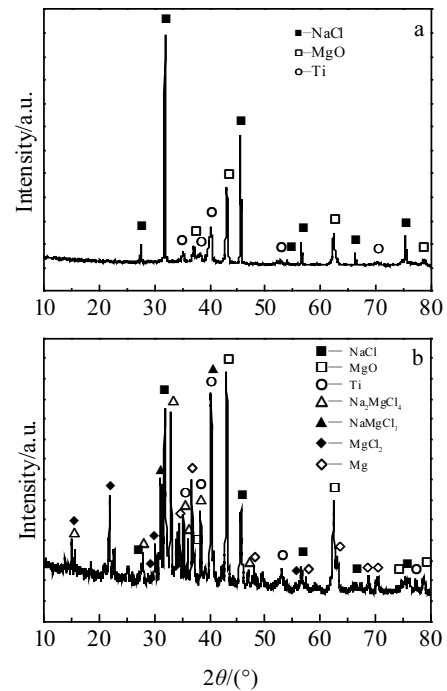


图 6 不同条件下还原样品的 XRD 图谱

Fig.6 XRD patterns of reduction product under 780 °C, 4 mol NaCl (a) and 620 °C, 2.5 mol NaCl-MgCl₂ (b)

稀释剂，在 780 °C 反应 3 h 所得样品的 XRD 图谱，由图可知，还原产物中并没有钛氧化物的存在，表明实现了钛氧化物的充分还原。XRD 图谱中未发现过剩的镁，可能是在高温下液态镁蒸发所致。图 6b 为添加 2.5 mol NaCl-MgCl₂ 共熔盐($n(\text{NaCl}):n(\text{MgCl}_2)=0.569:0.431$)，在 620 °C 反应 3 h 所得样品的 XRD 图谱。由图可知，该条件下产物中也未发现钛氧化物的存在，表明实现了钛氧化物的有效还原。产物中还存在未反应的过量镁，这是因为该条件下，镁以固态存在，未能以蒸气形式挥发。在图 6a 情况下，发生镁与二氧化钛的液固反应，液态镁能通过浸润包裹 TiO₂ 微粒发生反应。在图 6b 情况下，镁颗粒虽仍为固态，但此时 NaCl-MgCl₂ 共熔盐发生熔化（低共熔点为 459 °C），充当了良好的反应介质，亦能实现传质的有效进行。上述结果皆表明钛氧化物被充分还原，证明了热力学计算的正确性。

3 结论

1) 计算了钛氧化物被镁逐级还原过程的热力学，结果表明，当反应温度大于 1681 K 时，TiO 的还原无法进行，而 TiO₂ 镁热还原过程绝热温度高达 2067 K，这是 TiO₂ 镁热还原产物氧含量高的根本原因。

2) 分别计算了采用 NaCl 和 MgCl₂ 做为稀释剂时，镁热还原 TiO₂ 在不同初始温度及稀释剂添加量情况下

的绝热温度。计算结果表明, 添加稀释剂能够有效降低反应过程的绝热温度, 满足彻底还原所需的热力学条件。

3) 在不添加稀释剂和分别采用 NaCl-MgCl₂ 混合熔盐、NaCl 单一熔盐作为稀释剂的情况下进行了还原过程的实验研究。结果表明, 未添加稀释剂时反应产物中有大量 TiO 存在, 而添加稀释剂后反应产物没有钛氧化物存在, 证明了热力学计算结果的正确性。

参考文献 References

- [1] Xu Lin(徐琳), Ding Jianning(丁建宁), Xu Xiaojing(许晓静) et al. *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2017, 46(1): 127
- [2] Peng Yan(彭艳), Li Wenshan(李文山), Shi Baodong(石宝东) et al. *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2016, 45(8): 2009
- [3] Kroll W J. *Trans Am Electrochem Soc*[J], 1940, 78(1): 35
- [4] Okabe T H, Uda T. *Titanium Japan*[J], 2002, 50(4): 59
- [5] Takenaka T, Suzuki T, Ishikawa M et al. *Electrochem*[J], 1999, 67(6): 661
- [6] Chen G Z, Fray D J, Farthing T W. *Nature*[J], 2000, 407(6802): 361
- [7] Wang Shulan, Li Yingjun. *J Electroanal Chem*[J], 2004, 571(1): 37
- [8] Guo Shenghui(郭胜惠), Peng Jinhui(彭金辉), Zhang Shimin(张世敏) et al. *Chinese Journal of Rare Metals*(稀有金属)[J], 2004, 28(6): 1091
- [9] Liu Meifeng(刘美凤), Guo Zhancheng(郭占成), Lu Weichang(卢维昌). *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*(中国有色金属学报)[J], 2004, 14(10): 1752
- [10] Ono K, Suzuki R O. *JOM*[J], 2002, 54(2): 59
- [11] Park I, Abiko T, Okabe T H. *J Phys Chem Solids*[J], 2005, 66(2-4): 410
- [12] Zhao Zhiguo(赵志国), Lu Xionggang(鲁雄刚), Ding Weizhong(丁伟中) et al. *Shanghai Metals*(上海金属)[J], 2005, 27(2): 40
- [13] Ning Xiaohui(宁晓辉), Jiao Shuqiang(焦树强), Zhu Hongmin(朱鸿民). *Nonferrous Metals, Extractive Metallurgy*(有色金属, 冶炼部分)[J], 2011(4): 16
- [14] Okabe T H, Oda T, Mitsuda Y. *J Alloy Compd*[J], 2004, 364(1-2): 156
- [15] Rostron D W. *UK Patent*, 675933[P], 1950
- [16] Won C W, Nersisyan H H, Won H I. *Chem Eng J*[J], 2010, 157(1): 270
- [17] Bolivar R, Friedrich B. *Proceedings of EMC*[C]. Aachen: RWTH Aachen University, 2009: 1
- [18] Song Jianxun(宋建勋), Xu Baoqiang(徐宝强), Yang Bin(杨斌) et al. *Light Metals*(轻金属)[J], 2009(12): 43
- [19] Zhang Penglin(张鹏林), Yan Lijing(闫丽静), Xia Tiandong(夏天东) et al. *Nonferrous Metals*(有色金属)[J], 2008, 60(4): 35
- [20] Wu Jijun(伍继君), Zhang Guangli(张广立), Guo Lifen(郭丽芬) et al. *Journal of Materials and Metallurgy*(材料与冶金学报)[J], 2004, 3(1): 46
- [21] Yan Lijing(闫丽静), Zhang Penglin(张鹏林). *Metallurgical Collections*(冶金丛刊)[J], 2008(5): 7

Thermodynamics Research of Titanium Powder Preparation by a Low Temperature Magnesiothermic Reduction of TiO₂

Yao Yonglin^{1,2}, Wang Yuanyang¹, Li Ning¹, Jia Baobao¹, Wang Yaoyao¹

(1. Anhui University of Technology, Maanshan 243032, China)

(2. Key Laboratory of Metallurgical Emission Reduction and Resources Utilization, Ministry of Education, Maanshan 243002, China)

Abstract: The thermodynamics of magnesiothermic reduction of TiO₂ was studied in order to decrease the oxygen content in reduction product. The Gibbs free energy and adiabatic temperature of reaction system were calculated, and the reaction predominance diagram was drawn. The results show that TiO cannot be reduced by magnesium when the reaction temperature is higher than 1681 K. In order to solve this problem, we put forward a new concept to restrain the reaction temperature by adding diluents. The adiabatic temperatures were calculated at different NaCl, MgCl₂ addition amount and initial temperatures, and the thermodynamic condition for complete reduction of titanium oxide was pointed out. Finally, the experiments were carried out using NaCl and NaCl-MgCl₂ eutectic salt as diluents, and the titanium oxide was reduced completely.

Key words: titanium; magnesiothermic reduction; oxygen content; adiabatic temperature; thermodynamics

Corresponding author: Yao Yonglin, Ph. D., School of Metallurgical Engineering, Anhui University of Technology, Maanshan 243032, P. R. China, Tel: 0086-555-2311571, E-mail: yonglinyao@163.com